聚焦太阳能热发电用熔盐腐蚀研究现状与展望

孙华 苏兴治 张鹏 王建强

中国科学院上海应用物理研究所上海 201800

摘要：介绍了聚焦太阳能热发电中熔融盐应用概况和腐蚀问题，综述了熔融硝酸盐、碳酸盐、氯盐、氟盐、氢氧化物等几种太阳能热发电传热储热候选熔盐腐蚀研究现状与进展，讨论了太阳能领域熔盐腐蚀研究存在的主要问题及进一步的研究方向。

关键词：太阳能热发电高温熔盐腐蚀

中图分类号：TG172.6

Research Status and Progress of Molten Salts Corrosion for Concentrated Solar Thermal Power

SUN Hua, SUXingzhi, ZHANG Peng, WANG Jianqiang

Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract: The application and corrosion issues of molten salts in concentrated solar thermal power (CSP) werereviewed. The present state and progress of molten salt corrosion for nitrated salt, carbonated salt, chloride salt, fluoride salt, hydroxidewere summarized. The mainproblems about the study of molten salt corrosion in CSP have been discussed. The coming possible research topics and directions in this area are also proposed.

Key words: concentrated solar therma lpower (CSP), high temperature molten salt, corrosion

---

定稿日期：2016-7-9

基金项目：中国科学院战略性先导科技专项项目（XDA02040000）资助

作者简介：孙华，女，1978 年生，博士，副研究员

通讯作者：孙华，E-mail:sunhua@sinap.ac.cn，研究方向为材料腐蚀与防护

1 前言

聚焦式太阳能热发电（CSP）技术作为一种开发潜力巨大的新能源和可再生能源开发技术备受瞩目，许多国家都投入大量资金和人力进行研究[1,2]。截至 2015 年 3 月，全球 CSP 装机容量达到 5840MW，运行 4800MW，在建 1040MW。西班牙 CSP 装机容量据世界首位，运行 2405MW，在建 100MW。美国紧随其后，总装机容量为 1795MW[3]。近年来，印度、智利、南非、澳大利亚和一些中东国家对 CSP 电站的兴趣也日益增长。许多专家机构预计未来 CSP 发电量还将大幅增加，例如国际能源机构（IEA）就提出到 2050 年 CSP 发电量达到 630 GW 的发展目标[4]。

国内 CSP 技术的研究始于 20 世纪 70 年代。然而因为当时多个领域的科学技术难题未得到妥善解决，制约了 CSP 技术的发展。近年来国内对 CSP 技术逐步加大投入，已建成多个太阳能热发电示范工程。相关统计表明，我国 CSP 市场每年将会以 350~550MW 的速度不断增长[5,6]。

CSP 技术包括碟式、槽式、塔式和线性菲涅尔式四种。目前槽式电站最为成熟，占运行和在建 CSP 电站的 80%以上，塔式电站刚刚开始投入商业化应用，线性菲涅尔式电站处于向商业化应用转换阶段，碟式电站尚处于发展初期[3]。

CSP 主要原理是通过聚光器将太阳能聚集到接收器，加热其中的热迁移流体（HTF），HTF 通过

换热器把热量传递给水蒸汽，使其达到高温高压状态，最后让高温高压蒸汽驱动蒸汽轮机发电。由于太阳能供给不是连续的，许多 CSP 电站采用储热技术来保证电站的持续运行，因而高效传热储热介质的开发和选择是太阳能热利用需要解决的关键问题。

2 太阳能热发电中熔盐应用概况和腐蚀问题

2.1 太阳能光热发电中熔盐应用概况

太阳能热发电系统中，传热储热介质主要在接收器、储热器与传热管路内循环，其特性直接影响系统的吸热、传热与储热性能。传热储热介质需要具备：低熔点、高沸点、高热稳定性、低蒸汽压、低腐蚀性、低粘度、高热导率和高热容的特征，同时为考虑运行成本，价格不能太高。根据材料特性，传储热介质主要分为六类：（1）空气和其它气体，（2）水/水蒸汽，（3）油，（4）有机物，（5）熔融盐，（6）液态金属。

各种介质使用温度范围见图 1[4]。CSP 技术从 20 世纪 80 年代发展至今，传热介质经历了水-水蒸汽-空气-液态金属-导热油-熔融盐的变化过程[7]。

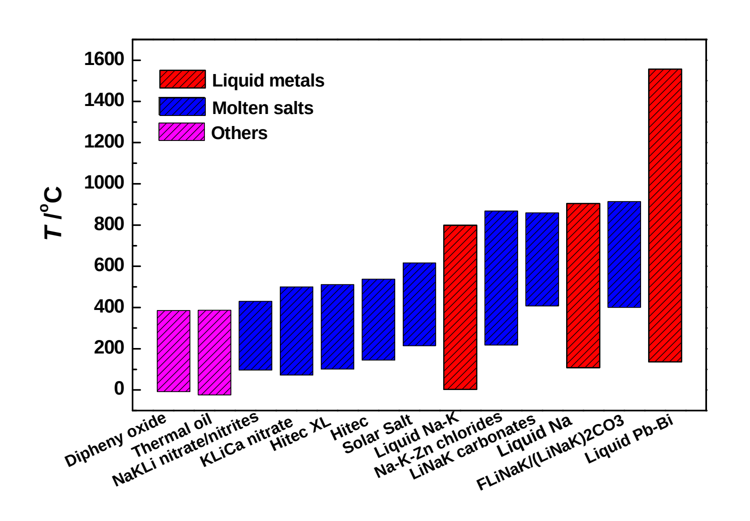


图 1 各种传热介质使用温度范围[4]

Fig.1 Operating temperature range for various HTFS[4]

研究发展结果表明，熔融盐具有使用温度高、比热容高、对流传热系数高、粘度低、饱和蒸汽压低、成本低、热稳定性好，兼具传热储热能力的优点，是太阳能光热发电理想的传储热介质。目前，熔盐作为传热储热介质已在许多 CSP 发电站中得到成功应用。据报道这些电站主要采用的是硝酸盐/亚硝酸盐混合体系即 Hitec 盐（7% $NaNO_3$-53% KNO_3 -40% $NaNO_2$，熔点 142℃，使用温度<500℃）和硝酸盐体系即 Solar salt 盐（60%$NaNO_3$-40%KNO_3，熔点为 220℃，上限使用温度达到 565℃）[4,8]。

1981 年欧盟在意大利建造的塔式电站 Eurelios，1983 年西班牙建造的 CESA-1 电站以及 1984 年法国建造的塔式电站 Themis 都采用 Hitec 盐作为储热介质，其中 Themis 电站还利用 Hitec 盐作传热介质[4,7-9]。1996 年美国建造的塔式电站 Solar Two 和 2008 年西班牙建造的塔式电站 Gemasolar 采用 Solar salt 作为传热和储热介质[4]。除此之外，2006 年，西班牙建造的商用槽式电站 Andasol-1 和后来建造的 Andasol-2、Andasol-3 以及意大利的槽式电站 Archimede 均采用 Solar salt 作为储热介质[7,9]。

Hitec 和 Solar salt 盐虽然已投入商业运营但存在使用温度范围较窄，高温热稳定性差的缺点。为提高太阳能-电能转换效率，降低 CSP 发电成本，研究人员正积极开发使用温度范围更广的低熔点、高热稳定性硝酸盐。研究表明，向 $NaNO_3$-KNO_3 熔盐中加入 $LiNO_3$/$Ca(NO_3)_2$ 可降低硝酸盐熔点，改善其热稳定性。如四元硝酸盐 $LiNO_3$-$NaNO_3$-KNO_3-$Ca(NO_3)_2$ 使用温度范围可拓宽至 130-550℃。向

硝酸盐中加入少量氯化物，也可降低熔盐熔点，改善热稳定性[3]。

国外学者也在积极研制运行温度更高的新一代 CSP 电站。例如美国 SunShot 项目目标是接收器出口温度超过 650℃[3]。值得注意的是，基于硝酸盐的热能存储系统的最高极限运行温度为 600℃，在此温度能否长期稳定运行还要受环境压力、温度、阳离子类型、杂质浓度等多种因素制约，必须考虑其他替代的传热储热介质[10]。

碳酸盐价格较低、相变潜热高、腐蚀性小、比热和密度大，具有良好的传热和储热能力，能够满足 CSP 高温传热储热的要求。碳酸盐使用温度高于硝酸盐，可以提高储热体系效率，特别在400~850℃的中高温温度段，碳酸盐具有很大的优势。Reddy[11]在其研究中提出了几种 CSP 用候选碳酸盐和含氟化物的碳酸盐体系，如 Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3、LiF-Na_2CO_3-K_2CO_3、LiF-NaF-K_2CO_3、LiF-NaF-Li_2CO_3-Na_2CO_3 等。

氯盐种类繁多，价格低廉，可根据需要制成不同熔点的混合熔盐，而且相变潜热大，粘度小，具备良好的高温热稳定性。NaCl、KCl、$ZnCl_2$、LiCl、$AlCl_3$、$MgCl_2$、$CaCl_2$ 等氯化物混合物使用温度可达 900℃，因此氯盐很适合作为高温传热储热材料。近年来，氯盐传储热介质开发受到国内外学者的高度关注。2012 年美国能源部（DOE）推出“SunShot”计划，将氯盐作为研究重点。在该项目的资质下，美国亚利桑那大学 Li 等[12]提出 NaCl-KCl-$ZnCl_2$、NaCl-KCl-$AlCl_3$ 和 NaCl-KCl-$FeCl_3$ 三种传储热介质，并开展了一系列熔盐物性和腐蚀性能研究。美国 Halotechnics 公司开发出一种新型氯盐热迁移和储热介质“Saltstream 700”，组成为 Li-Na-K-Cs-Sr-Cl，并于 2013 年申请美国专利，其目标使用温度为 700~300℃[13,14]。在国内，北京工业大学马重芳教授团队[15]配制多种不同配比的 NaCl-KCl-$MgCl_2$ 混合熔盐。华南理工大学宋明等[16]提出 NaCl-$MgCl_2$-$CaCl_2$ 和 NaCl-KCl-$MgCl_2$-$CaCl_2$ 熔盐体系。

氟盐熔融时粘度小、潜热大，热迁移特性好，使用温度高（可达 1200℃）。曾作为冷却剂和燃料应用于美国橡树岭国家实验室（ORNL）建立的空间动力试验熔盐反应堆（ARE）和熔盐试验堆（MSRE）中[17]。运行经验和研究均表明，纯净的氟盐对金属材料腐蚀性小。氟盐最大缺点是价格高。近年来有学者也将氟盐特别是 LiF-NaF-KF 共晶盐列为重要高温传储热介质[18]。

此外，熔融氢氧化物如 NaOH 和 KOH 由于热物理特性好，成本低，作为一种重要的中温储热介质也受到一定的关注[19]。目前上述新型硝酸盐、碳酸盐、氯盐、氟盐和氢氧化物均处于试验研究阶段，未在 CSP 电站中实际应用。

据统计，全球采用熔盐作为传热或储热介质的 CSP 电站总共有 20 多座，数量占各类 CSP 电站的一半左右，熔盐用量超过 70 万吨。随着熔盐储热技术的成熟，未来 80%以上的 CSP 电站将采用熔盐储热[3]，熔盐使用量还会大幅度增加。针对这一发展趋势国内外都加大了对各类新型熔盐的研究。2008 年 9 月美国 DOE 资助的 15 个 CSP 传热和储热项目中，有 8 个项目涉及熔融盐。中国即将启动 1 GW 光热示范项目，也将大规模采用熔盐储热系统。

上述各类熔盐体系中，硝酸盐使用温度低，工作温度范围窄，且全球硝酸盐储量和产能有限，其推广使用存在诸多困难，因此可以预测，如果解决了相关技术瓶颈，碳酸盐、氯盐、氟盐、氢氧化物等候选传储热介质在 CSP 中应该具有广阔的应用前景。

2.2 太阳能光热发电中熔盐腐蚀问题

熔融盐具有腐蚀性，熔盐腐蚀问题是 CSP 电站运行中的关键问题之一[20]。研究表明，均匀腐蚀和点蚀是现役 CSP 电站关键金属部件常见的腐蚀损伤机制[2,21]。当熔盐存在 Cl^- 离子和 H_2O 等杂质时，304SS 热盐管道和 316SS 接收管会发生沿晶应力腐蚀开裂[20,21]。当熔盐介质流动受到干扰时，造成涡流效应，会导致管道发生冲蚀[2]。熔盐冷热循环可导致碳钢和不锈钢等金属材料表面氧化膜出现内应力，对基体保护性降低，也会引起严重腐蚀[2,22]。另外，熔盐流动中断或流动性不好时引起管道局部过热，导致温度升高和硝酸盐分解，可进一步加剧不锈钢管道腐蚀损伤[2,20]。

对于新一代 CSP 电站，其运行温度更高，拟采用的新型传储热介质如碳酸盐、氯盐等腐蚀性更

强，对 CSP 电站长期安全运行提出更高挑战[10]。因此研究和解决熔融盐与金属材料相容性问题，对提高管道和容器等关键部件材料服役寿命，减少电站运行和维护成本至关重要。

3 高温熔盐腐蚀研究现状

3.1 硝酸盐

硝酸盐广泛应用于现代 CSP 中，相关腐蚀报道主要集中在合金成分和环境因素（包括熔盐杂质、温度、热循环等）对金属材料腐蚀行为影响两方面。

3.1.1 合金成分影响

合金在熔融硝酸盐中腐蚀主要为电化学腐蚀，图 2 为硝酸盐腐蚀过程示意图，其还原反应为[23]：

$$NO_3^-+2e=NO_2^-+O^{2-} \quad (1)$$

该反应导致从材料表面扩散来的 Fe 原子氧化：

$$Fe+O^{2-}=FeO+2e^- \quad (2)$$

$$3FeO+O^{2-}=Fe_3O_4+2e^- \quad (3)$$

硝酸盐腐蚀过程中氧化物（O^{2-}）离子还可转变成过氧化物（O_2^{2-}）和超氧化物（O_2^-）离子，与熔盐中碱金属阳离子反应形成 Na_2O 和 KO_2，可阻止阴极反应，降低熔盐腐蚀性。

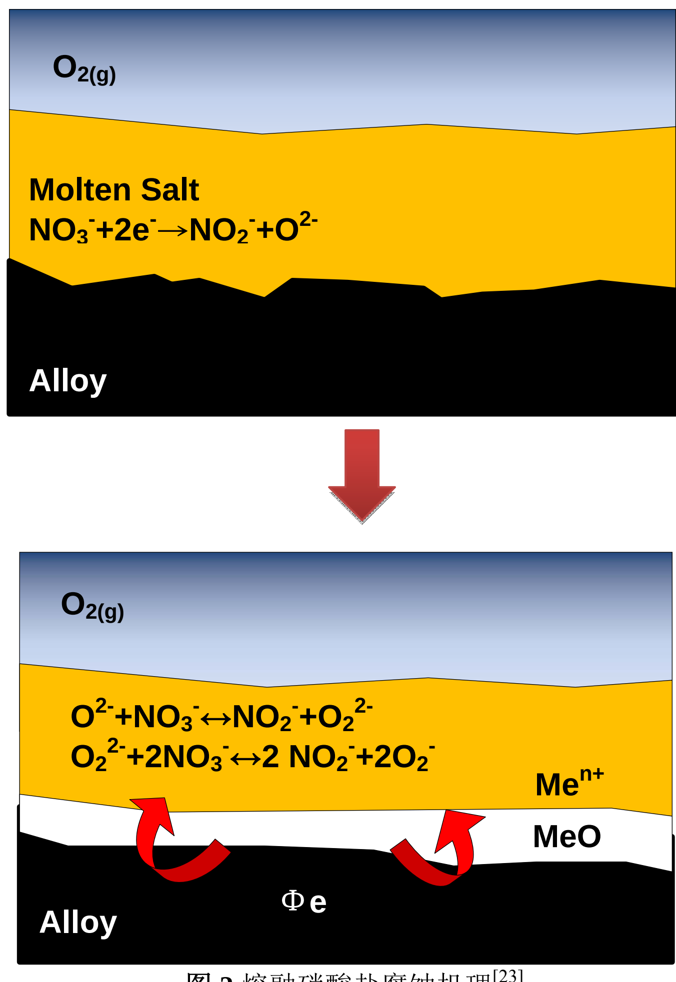


图 2 熔融硝酸盐腐蚀机理[23]

Fig.2 Corrosion mechanism of molten nitrate salts[23]

合金成分对表面氧化膜组成和结构有明显影响，直接影响其耐腐蚀性能。研究表明，碳钢在熔

融硝酸盐中发生腐蚀后，表面形成双层结构氧化膜，内层为Fe_3O_4，表层为Fe_2O_3[24]。不锈钢腐蚀后，表面生成的氧化膜由基体至表面依次为$FeCr_2O_4$和Fe_3O_4，熔盐中的Na^+离子也会扩散至氧化膜表面形成Na_2FeO_2[25]。镍基合金腐蚀后，表面生成致密的NiO保护膜[26]。

研究表明氧化膜对基体的保护能力主要取决于内层特性。不锈钢内层氧化膜为$FeCr_2O_4$尖晶石，比较致密，保护性好。低合金碳钢内层氧化膜为Fe_3O_4磁铁矿，具有多孔结构，保护性差。

针对使用温度不同，CSP 电站使用的金属材料主要有四类，分别为：低合金碳钢（≤400℃），Cr-Mo 钢（≤500℃），Cr-Ni 不锈钢（≤570℃）和镍基合金（≤650℃）[27]。一般来说，槽式电站运行温度在400℃以内，选择碳钢比较经济，而塔式电站运行温度高达500℃以上，采用不锈钢或镍基合金更合适。

3.1.2 环境因素影响

商用硝酸盐中普遍含有氯化物、亚硝酸盐、硫酸盐、湿气（H_2O）等杂质。关于熔盐杂质特别是Cl^-离子和H_2O对金属材料腐蚀行为影响备受关注。研究发现，Cl^-离子存在会破坏合金表面氧化膜，导致氧化膜持续剥落，失去保护性。Bradshaw 等[28]研究了 A516 碳钢在含有不同浓度氯化物的 Solar salt 盐中腐蚀行为。结果表明，A516 钢腐蚀后表面均匀脱落，无点蚀和晶间腐蚀。随Cl^-离子浓度升高，材料腐蚀速率变大，但Cl^-离子对腐蚀产物组成没有影响。

H_2O的存在也会加剧金属材料在硝酸盐中腐蚀，这是由于H_2O会与硝酸根离子发生反应（4），导致腐蚀阴极反应速率变大[23]。

$$H_2O+NO_3^-+2e = NO_2^-+2OH^- \quad (4)$$

实际运行经验和研究均表明，氯化物杂质和H_2O还会导致 304SS、316SS 发生沿晶应力腐蚀开裂[20,21]。这是由于材料服役温度为其敏化温度区，导致 304SS、316SS 晶界贫 Cr，在Cl^-离子和H_2O杂质共同作用下易发生沿晶开裂。相比之下，321SS 和 347SS 分别含有 Ti 和 Nb 稳定化元素，可在晶界形成 TiC 和 NbC，无晶界贫 Cr 现象，对应力腐蚀不敏感[20,29]。

$Mg(NO_3)_2$也是硝酸盐中常见的杂质，其在482℃以上分解为 MgO、NO_2和O_2。当NO_2接触水蒸汽时，可形成硝酸和亚硝酸加剧 CSP 循环管路的腐蚀[20]。

温度对硝酸盐腐蚀的影响比较复杂。一方面，根据 Arrhenius 定律，温度升高导致材料腐蚀速率增大[10,30]。另一方面，温度升高会导致硝酸盐分解，产生亚硝酸盐和O_2。亚硝酸盐能进一步分解产生N_2、O_2、NO、NO_2等气体。其中 NO 和NO_2气体遇到水蒸气会形成硝酸，引起材料腐蚀[20,31]。此外，CSP 电站运行期间，冷热熔盐在不锈钢管道内交替流动，导致材料表面氧化膜出现内应力，引起氧化膜脱落或附着性降低，也会加剧材料腐蚀[22]。

3.2 碳酸盐

最初以储能介质为背景的碳酸盐腐蚀研究起始于20世纪80年代，Coyle 等[32]为筛选合适的 CSP 传储热熔盐开展了多种金属材料与熔盐碳酸盐的相容性研究。由于后来商用太阳能电站主要采用硝酸盐作为传储热介质，关于碳酸盐熔盐体系中金属的腐蚀研究非常少见。目前碳酸盐广泛用于熔融碳酸盐燃料电池（MCFC）中，人们对金属材料在 MCFC 中的腐蚀行为进行了充分研究。与硝酸盐类似，碳酸盐为氧化性熔盐，前人的研究工作也大多集中在合金成分和环境因素（包括熔盐组成、温度、气氛等）对材料腐蚀行为影响两方面。

3.2.1 合金成分影响

碳酸体系研究最多的金属材料是 Fe 基合金。研究表明，Fe 基合金在熔融碳酸盐中发生电化学腐蚀，表面形成氧化膜，氧化过程详见图 3[33]。熔盐中的O_2不直接参与腐蚀反应，而是通过化学反应溶解到碳酸盐中形成O_2^-和O_2^{2-}，然后O_2-和O_2^{2-}与金属 M 发生氧化还原反应形成氧化物 MO 和O^{2-}。MO 也可继续与O_2^{2-}发生溶解反应形成可溶性MO_2^-。在含Li_2CO_3的碳酸盐中，Li_2CO_3容易分解成Li_2O和CO_2气体，浸泡时间延长，金属表面氧化物会继续与Li_2O反应形成含 Li 的腐蚀产物。

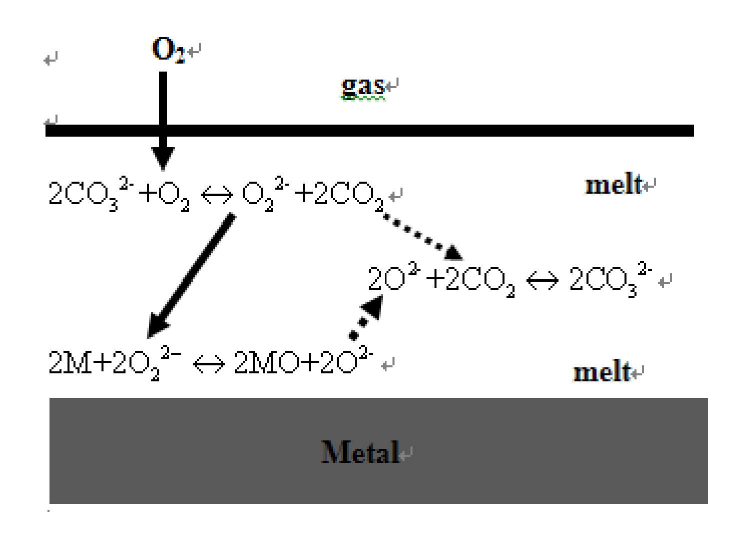


图 3 碳酸盐中金属氧化示意图[33]

Fig.3 Schematic diagram of metal oxidation in carbonate melt[33]

合金在熔融碳酸盐中耐蚀性取决于其表面氧化膜组成、结构，而氧化膜特性与基体元素含量有直接关系。研究表明，合金中 Cr 含量对其耐蚀性影响较大[33,34]。高 Cr 不锈钢表面可形成稳定性和保护性好的 $LiFeO_2$ 外层和富 Cr 内层，耐蚀性能优于低合金钢。但值得注意的是，Cr 含量大于 20wt%时，会形成可溶性 K_2CrO_4，造成 Cr 流失，降低合金耐蚀性。因此合理控制 Cr 含量对提高合金耐蚀性非常重要。

Al、Ti、Zr、Mn、Si、Co 等微量元素也会参与氧化反应，影响合金耐蚀性[10]。此外，稀土元素也可改善合金的耐蚀性能。如含稀土的 310SS 在碳酸盐中耐蚀性能提高[35]。

Ni 基耐蚀合金在熔融碳酸盐中的腐蚀报道非常少，最早的是 20 世纪 80 年代，美国学者为筛选 CSP 储热熔盐，研究了 16 种金属材料在 900℃Na_2CO_3-K_2CO_3 共晶盐中的相容性[32]。结果表明 Hastelloy X、Cabot 214、Haynes 188、Alloy 600、Alloy800、Haynes 556、Inconel X750 和 Ni 在碳酸盐中耐蚀性良好，年腐蚀速率为几毫米。但当时并未深入分析这些合金在碳酸盐中的腐蚀特征和机理。2012 年美国 Sandia 实验室的研究人员[10]推荐 8 种熔融碳酸盐体系候选金属材料：HA556、Alloy 600、Alloy 625、Haynes 230、HA214、HR224、253MA 和 HR120，它们基本都是镍基合金，然而目前没有相关的腐蚀数据。

3.2.2 环境因素影响

温度对合金在碳酸盐中腐蚀影响较大。研究发现，不锈钢在 600℃以下的碳酸盐中腐蚀程度比 600℃以上严重。如 Lim 等[36]研究发现 316L SS 和 310SS 在 520-580℃的 Li_2CO_3-Na_2CO_3 熔盐中腐蚀比在 600-650℃严重。其中温度低于 600℃时，不锈钢表面形成多孔的 $LiFe_5O_8$ 氧化膜，保护性差，当温度高于 600℃时不锈钢表面形成致密的 $LiFeO_2$ 氧化膜，保护性好。Frangini 等[37]发现 310SS 在 600-675℃的 Li_2CO_3-K_2CO_3 共晶盐中发生自钝化，在低于 600℃和高于 675℃的 Li_2CO_3-K_2CO_3 共晶盐中均无稳定钝化现象。

覆盖气对合金在碳酸盐中的腐蚀也有明显影响。MCFC 阴极为 CO_2 和 O_2 混合气氛，关于这两种气氛对金属材料腐蚀行为影响的研究较为充分。Frangini 认为[38]CO_2-O_2 浓度比不同会影响腐蚀阴极还原反应。纯 O_2 气氛中，O_2 是唯一氧化剂，腐蚀阴极反应见式（5）-（7）：

$$\frac{1}{2}O_2+2e=O^{2-} \quad (5)$$

$$O_2^-+e=O_2^{2-} \quad (6)$$

$$O_2^{2-}+2e=2O^{2-} \quad (7)$$

纯 CO_2 气氛中，CO_2 还原是唯一的阴极反应，具体反应见式（8）：

$$CO_2+2e=CO+O^{2-} \quad (8)$$

CO_2-O_2 混合气中，阴极反应取决于 CO_2-O_2 比例，CO_2-O_2 比例接近 2 时，阴极反应见式（9）：

$$\frac{1}{2}O_2+CO_2+2e=CO_3^{2-} \quad (9)$$

当 O_2 含量低于 CO_2 一半时，主要发生 CO_2 的还原反应，见式（8）。

碳酸盐作为储能介质具有良好的热物理性能，但腐蚀性高于硝酸盐。研究表明通过优化碳酸盐组分，可降低熔盐腐蚀性。Frangini 等[39]研究发现向 Li_2CO_3-Na_2CO_3 熔盐中加入 10mol%的 MgO 或 $CaCO_3$ 可以降低 316L 腐蚀速率。这是因为 MgO 和 $CaCO_3$ 中的 Mg 和 Ca 可掺杂到 $LiFeO_2$ 中，提高氧化膜保护性。向碳酸盐中加入 La_2O_3，可使 316L 表面形成双层氧化物，外层为 $LaFeO_3$，内层为 $LiFeO_2$。具有该结构的氧化层腐蚀防护性能非常好，但需要进一步研究其长期稳定性。王志华等[40]发现 In625 合金在 Y_2O_3 改性的 Li_2CO_3-Na_2CO_3 熔盐中腐蚀速率较小，分析认为 Y 扩散进入合金，形成保护性好的 Y_2O_3。同时 Y_2O_3 可降低碳酸盐碱度，减缓 Ni 和 Cr 在熔盐中的溶解速度。

值得注意的是，碳酸盐中也含有氯化物、湿气等腐蚀性杂质[10]。向 Li、Na、K 的碳酸盐中加入 10 wt%氯盐，可使 304SS 腐蚀速率提高 25%。H_2O 也会显著促进 Cr 的溶解。然而受实验手段的限制，目前未获得相关定量结果。研究还发现，碳酸盐中湿气对腐蚀的影响没有氯盐中明显，该结果有待进一步验证。

3.3 氯盐

氯化物熔盐很早就被应用于工业热处理、电解制备稀土金属[16]。在核能领域 20 世纪 50 年代美国布鲁克海文国家实验室（BNL）利用 NaCl-KCl-$MgCl_2$（30-20-50mol%,TM=395℃）熔盐处理液态金属燃料[41]。至今 LiCl-KCl、NaCl-KCl 等氯盐体系仍是乏燃料干法后处理的主要介质[42,43]。50-70 年代美国、英国、瑞士提出氯盐快堆概念设计方案，采用 $PuCl_3$ 为燃料，UCl_3 为增值燃料，NaCl、KCl、$MgCl_2$ 等碱金属或碱土金属氯化物为冷却剂[44,45]。2002 年，ORNL 的 Williams 提出 LiCl-KCl、LiCl-RbCl、NaCl-$MgCl_2$、KCl-$MgCl_2$ 等氯盐体系用于核能制氢的候选传热介质[46]。国内外研究人员针对氯盐应用领域开展很多氯盐腐蚀行为和腐蚀控制研究，主要研究结果如下：

3.3.1 合金成分影响

合金在氯盐中发生活性元素的选择性溶解腐蚀，合金成分对其耐氯盐腐蚀性能影响很大。热力学研究表明 Cr、Fe、Ni、Mo、W 在氯盐中化学稳定性依次升高[46-48]。

20 世纪 50 年代 Jackson 等[49,50]研究发现 Fe-Cr-Ni 合金在氯盐中发生活性元素的选择性溶解，腐蚀速率随 Cr 和 C 含量升高而增加，随 Ni 含量升高而降低。然而美国 Arizona 大学的 Vignarooban 等[51]发现高 Cr 合金腐蚀速率比低 Cr 合金低，如 C276 在 500℃NaCl-KCl-$ZnCl_2$（13.4-33.7-52.9 mol%）熔盐中年腐蚀速率为 50μm，而 Hastellly N 合金在 500℃NaCl-KCl-$ZnCl_2$（13.4-33.7-52.9 mol%）熔盐中年腐蚀速率大于 150μm。这与上述 Jackson 的研究结果正好相反。

俄罗斯学者系统研究了 Cr、Mo、W 和 Co 等元素对镍基合金在氯盐中腐蚀行为影响[10,52]。结果表明 Cr 在氯盐中溶解性高，而 Co、Mo 和 W 能提高合金耐蚀性，主要是由于这几种元素可形成稳定的尖晶石阻挡层，不仅可抑制 Cr 从合金基体向外扩散，也能抑制氧离子向合金基体扩散。根据该研究结果，Kruizenga[10]推荐 7 种适用于氯盐体系的候选合金材料，分别为 Haynes 242、Inconel 600、HR224、HA214、Haynes 230、HA556、HR120。

尽管目前文献报道的合金耐蚀性强弱与其元素含量规律不完全一致。但总体来说，现有商用金属材料中，低 Cr，含 Mo、W、Co 的镍基合金耐氯盐腐蚀性能相对较好。

3.3.2 环境因素影响

热力学研究还表明，Fe-Cr-Ni 合金在纯净的氯盐中不发生腐蚀[48]。导致金属材料在氯盐中腐蚀

的主要原因是熔盐杂质[10,48]。氯盐是水溶性盐，H_2O 是氯盐中最常见杂质。H_2O 既可作为氧源加剧腐蚀，也会发生式（10）的水解反应，产生 HCl 气体加剧腐蚀[10]。

$$Cl^-+H_2O=HCl+OH^- \quad (10)$$

O_2 是加剧氯盐腐蚀的另一种常见杂质。Indacochea[10]研究发现覆盖气为 90%Ar +10%O_2 混合气时，即使试验温度和保温时间减少，316L 腐蚀失重比纯 Ar 气保护时提高 75 倍。熔盐中高价态金属阳离子（如 Fe^{3+}、Ti^{4+}、Cr^{6+}等）、含氧阴离子（如 CO_3^{2-}、NO_3^-、SO_4^{2-}、PO_4^{3-}、OH^-等）均会加剧金属材料腐蚀[53]。

异质材料也是导致合金在氯盐中腐蚀的主要因素[53]。当化学组成不同的金属材料共存于同一氯盐体系，其中电负性材料为阳极，发生腐蚀溶解，而电正性材料为阴极，发生去极化剂的还原，材料不腐蚀。Ozeryanaya 认为[53]如果两种金属可以发生合金化，即使没有直接接触也会通过“非电转移”加剧腐蚀。另外，SiO_2、石墨等非金属材料也会通过“非电转移”加剧金属材料腐蚀[41]。值得注意的是，存在温度梯度时，异质材料加剧腐蚀效应更显著。为避免异质材料腐蚀，在实际工程设计中要尽量选用同种材质的金属结构材料。

熔盐组分会影响熔盐腐蚀性。Vignarooban 等研究发现[54]三元 NaCl-KCl-$ZnCl_2$（13.4-33.7-52.9 mol%）熔盐腐蚀性低于二元 NaCl-KCl 熔盐。他们认为三元盐中共价键合的 $ZnCl_2$ 和离子键合的 NaCl、KCl 之间形成复合氯化物（K-Zn 或 Na-Zn），无大量自由氯化物与 Cr 反应，导致 Cr^{3+}从合金基体中腐蚀溶出的驱动力小。Ozeryanaya[53]发现 Fe 在氯化物和氟化物混合盐中比氯盐中腐蚀严重，这是由于 Fe^{2+}可与 F^-配位形成比 $FeCl_2$ 更稳定的$[FeF_4]^{2-}$，加剧腐蚀。

温度梯度也是金属在氯盐中腐蚀的主要因素[48]。目前氯盐体系温差腐蚀数据较少，只有美国 BNL 实验室在 60 年代报道了几种不锈钢在温差的 LiCl-KCl 和 NaCl-KCl-$MgCl_2$ 熔盐中腐蚀数据。从试验结果看，材料腐蚀速率与温度无明显对应关系，分析可能是由于熔盐杂质控制水平不同导致的。

3.3.3 氯盐腐蚀控制

氯盐最大缺点是腐蚀性强，如果能克服该缺点，将是非常有应用前景的传储热介质。近年来，氯盐腐蚀控制引起学者的广泛关注。鉴于合金在氯盐中不能形成保护性的氧化膜。抑制合金腐蚀除筛选耐蚀性好的材料外，还需严格控制熔盐化学环境。

杂质是导致材料在氯盐中腐蚀失效的关键因素，因此氯盐纯化技术对降低熔盐腐蚀性尤为重要。文献报道的氯盐除杂方法有：利用 CCl_4、HCl 或其它含氯化合物进行氯化处理，利用金属 Mg 将熔盐还原或利用液态金属饱和熔盐等几种方法[41,46]。研究表明，利用 CCl_4 净化方法可将熔盐中氧含量降至约 3ppm。Ambrosek[41]的熔盐腐蚀试验结果也表明利用 CCl_4 和 Mg 净化的 KCl-$MgCl_2$ 熔盐腐蚀性相对较小。目前氯盐纯化技术基本处于实验室研究阶段，相关工艺还不成熟，尚未大规模工业化推广使用。

此外，美国萨凡纳河国家实验室（SRNL）的学者[20]提出可以利用金属（如 Mg、Al、Zn）和多价态稀土盐（如 Tm(III/II)、Sm(III/II)、Yb(III/II)、V(III/II）和 Eu(III/II）的氯化物）调控氯盐氧化还原（Redox）电位，抑制金属材料腐蚀。但该研究尚处于实验室研究阶段，未见详细的报道，能否在实际 CSP 工况应用还有待验证。

3.4 其他体系

3.4.1 氟盐

与前几种熔盐体系相比，目前已积累了大量的合金与氟盐相容性数据，其中大部分来自于上世纪 50~70 年代。在 ARE 和 MSRE 研究期间，ORNL 对合金与氟盐的相容性进行了系统深入的研究。研究表明，金属材料的氟盐腐蚀主要为活性元素的选择性溶解，材料表面不能形成保护性氧化膜[46,55]。氟盐本征腐蚀性小，但熔盐中含有 HF、NiF_2、FeF_2、H_2O、SO_4^{2-}、NO_3^-以及金属氧化物等杂质会使其腐蚀性明显增加[56]。此外，熔盐系统中的温度梯度和异质材料也会驱动合金腐蚀。

为克服氟盐腐蚀问题，ORNL 专门开发了一种耐蚀性好的 Hastelloy N 合金，同时利用 HF/H_2 混

合物去除氟盐中的含氧不纯物，并利用金属 Be 调控熔盐 Redox 电位，可将金属材料的腐蚀速率控制到较低水平。

3.4.2 氢氧化物

熔融氢氧化物具有良好的热迁移特性和热稳定性，且价格便宜，早在上世纪 80 年代就作为 CSP 领域的传储热候选介质被提出[32]。此外，它也是核反应堆中重要候选冷却剂之一。目前主要应用于冶金工业和燃料电池中[57,58]。

熔盐氢氧化物在高温应用最大缺点是具有腐蚀性，其腐蚀问题很早就受到人们的关注。上世纪 50 年代，ORNL 的 Smith[59]系统总结了各种陶瓷和金属材料在熔融氢氧化物（主要是熔融 NaOH 和 KOH）中的腐蚀行为。研究发现，陶瓷材料在熔融氢氧化物中主要发生溶解反应，少数陶瓷材料与氢氧化物发生氧化还原反应，多数陶瓷材料会受氧化物离子侵蚀。其中 MgO 在熔融氢氧化物中耐蚀性较好。金属和合金在熔融氢氧化物中主要发生氧化反应。与此同时，OH^-离子被还原成 H_2 气和氧化物离子。合金在熔融氢氧化物中腐蚀时基体可形成孔洞或空位，合金表面也会形成复杂的双相腐蚀产物。研究发现金属材料中 Ni 在熔融 NaOH 中耐蚀性最好。

上世纪 80 年代，Coyle 等[32]为筛选合适的 CSP 传热介质，对比了 900℃熔融氢氧化物和碳酸盐的腐蚀性，发现熔融氢氧化物腐蚀性明显高于碳酸盐。

近年来熔融氢氧化物中的腐蚀问题仍受到关注，如俄罗斯 Yurkinskii[60]等研究 Ta、Ti 金属和 Al_2O_3、SiC、石墨等非金属材料在熔融 NaOH 中的腐蚀。研究发现，Al_2O_3 和石墨在熔融 NaOH 中相容性好，而 Ta、Ti 和 SiC 等材料与 NaOH 相容性差。

4 存在的问题与展望

(1) 硝酸盐腐蚀已开展了大量研究，为认识硝酸盐腐蚀机理和结构材料筛选奠定了良好的基础。但熔盐腐蚀涉及化学、金属学和热力学等多方面，且 CSP 电站工况复杂，熔盐冷热循环以及局部过热均会加剧材料腐蚀。熔盐流动、冲刷和机械载荷也影响材料与熔盐相容性[2]。现有大部分研究采用的实验条件，不能完全反映材料在实际服役环境下的腐蚀问题。且新型低熔点、高热稳定性硝酸盐的腐蚀研究有限。需要结合 CSP 实际工况开展相关腐蚀研究，同时开展新型低熔点、高热稳定性硝酸盐腐蚀性能评估工作。

(2) 碳酸盐腐蚀研究主要集中在 Fe 基电池材料在模拟 MCFC 环境中的腐蚀行为和机理。尽管在揭示碳酸盐腐蚀机理、合金成分和环境影响等方面取得了显著进展。但 CSP 与 MCFC 适用的金属材料及温度、压力、气氛等环境均不同。应尽快以 CSP 为背景，开展相关碳酸盐腐蚀研究，特别是开展重要候选合金材料在候选碳酸盐体系中的腐蚀评估工作。

(3) 氯盐腐蚀研究不系统，很多实验没有严格控制环境，导致部分结果矛盾。缺乏重要候选合金材料的氯盐腐蚀数据。氯盐腐蚀控制研究基本处于探索阶段，尽管研究指出氯盐杂质纯化和 Redox 控制是抑制氯盐腐蚀的方法，但相关理论基础和技术均不成熟，无法给出熔盐杂质和 Redox 电位控制范围。对于氯盐体系需重点开展氯盐纯化和相关腐蚀控制研究工作，并在此基础上，开展材料耐蚀性研究，优选出适用于氯盐体系的金属结构材料。

(4) 目前在氟盐腐蚀机理和腐蚀控制方面积累了大量数据和经验，为氟盐在 CSP 电站推广应用提供了宝贵资料。但目前氟盐腐蚀研究主要以熔盐堆为研究背景，需要针对 CSP 工况开展相关研究，重点开展 800℃以上 FLiNaK 等候选氟盐体系中的材料腐蚀与控制研究。与上述熔盐体系相比，熔融氢氧化物中的腐蚀报道最少，也需以 CSP 应用为背景开展相关腐蚀研究。

参考文献

[1] ViebahnP, LechonY, TriebF. The potential role of concentrated solar power (CSP) in Africa and Europe- A dynamic assessment of technology development, cost development and life cycle inventories until 2050[J]. Energy Policy, 2011, 39: 4420

[2]PapaeliasM, ChengL, KogiaM, et al. Inspection and structure health monitoring techniques for concentrated solar power plants[J]. Renewable Energy, 2016, 85: 1178

[3] Liu M, StevenTay N H, BellS, et al. Review on concentrating solar power plants and new developments in high temperature thermal energy storage technologies[J]. Renewable Sustainable Energy Rev., 2016, 53: 1411

[4] Vignarooban K, Xu X H, Arvay A, et al. Heat transfer fluids for concentrating solar power systems-A review[J]. Appl. Energy ,2015, 146: 383

[5] Zeng D C, Zhou H. The development prospect of solar thermal power[J]. Energy Conserv. Environ. Protect., 2015, (9): 167

(曾德成, 周虹. 光热发电技术前景展望[J]. 节能与环保, 2015, (9): 167)

[6]Wu Z C, Shi T. Technical characteristic and applied research of solar thermal power[J]. Mech. Electr. Inform., 2016, (3):61

(吴子成, 施涛. 太阳能光热发电的技术特点与应用研究[J]. 机电信息, 2016, (3): 61)

[7] Yin H B, Ding J, Yang X X. Thermal energy storage technique and system in concentrated solar thermal power[J]. J. Eng. Thermal Energy Power, 2013, 28(1): 1

(尹辉斌, 丁静, 杨晓西. 聚焦式太阳能热发电中的蓄热技术及系统[J]. 热能动力工程, 2013, 28(1): 1)

[8] Guillot S, Faik A, Rakhmatullin A, et al. Corrosion effects between molten salts and thermal storage material for concentrated solar power plants[J]. Appl. Energy, 2012, 94: 174

[9]Wang L J, Yan Q Y. Research progress of the application and properties of molten salt to solar thermal power[J]. Material Sciences, 2015, 5: 72

(王立娟, 闫全英. 熔融盐在太阳能热发电中的应用及性能研究现状[J]. 材料科学, 2015, 5: 72)

[10]KruizengaAM.Corrosion mechanisms in chloride and carbonate salts[R]. Livermore:Sandia National laboratories, Sandia Report, SAND 2012-7594, 2012.

[11] Reddy R G. Novel molten salts thermal energy storage for concentrating solar power (CSP) generation[A]. SunShot Concentrating Solar Power Program Review 2013[C].Phoenix, Arizona, USA, 2013: 83

[12] Li PW, Chan CL, Hao Q, et al. Halide and oxy-halide eutectic systems for high performance high temperature heat transfer fluids[A]. Sunshot concentrating solar power program review 2013[C].Phoenix, Arizona, USA, 2013: 85

[13] Jonemann M. Advanced thermal storage system with novel molten salt[R].Emeryville: National Renewable Energy Laboratory, NREL/SR-5200-58595, 2013

[14]Raade J, Elkin B. Thermal energy storage with molten salt[P].America：US 2013/0180520 A1

[15] Sun L P. Experimental research on molten salt corrosion property and optimization[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2007)

(孙李平. 太阳能高温熔盐优选及腐蚀特性实验研究[D]. 北京：北京工业大学, 2007)

[16] Song M. Construction and performance study of multi-chloride molten salts system[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015

(宋明.多元氯化物熔盐体系的构建及性能研究[D].广州：华南理工大学, 2015)

[17]Briggs RB. Molten-salt reactors program semiannual progress report[R]. Oak Ridge: Oak Ridge National Lab, ORNL-3936, 1966

[18] Diaz B G, GrayJ, Olson L, et al. Corrosion in very high temperature molten salt for next generation CSP systems[R].Savannah:SavannahriverNational Laboratory, 2013

[19] Wu J F, Song M S, Xu X H, et al. Review on the medium-temperature phase change materials used for solar energy thermal storage[J]. Mater.Rev., 2014, 28 A (9): 1

(吴建峰, 宋谋胜, 徐晓虹等. 太阳能中温相变储热材料的研究进展与展望[J]. 材料导报, 2014, 28 A (9): 1)

[20] Moore R, Vernon M, Ho C K, et al. Design considerations for concentrating solar power tower systems employing molten salt[R]. Livermore: Sandia National laboratories,Sandia report, SAND2010-6978, 2010

[21]Pacheco JE. Final test and evaluation results from the solar two project[R]. Albuquerque: Sandia National laboratories, Sandia report, SAND 2002-0120, 2002

[22]Bradshaw R W, Goods S H. Corrosion resistance of stainless steels during thermal cycling in alkali nitrate molten salts[R].Albuquerque: Sandia National laboratories ,Sandiareport, SAND2001-8518, 2001

[23]Fernandez A G, Galleguillos H, Perez F J. Corrosion ability of a novel heat transfer fluid for energy storage in CSP plants[J]. Oxid Met., 2014, 82: 331

[24] Fernandez A G, Galleguillos H, Perez FJ. Thermal influence in corrosion properties of Chilean solar nitrates[J]. Sol.Energy, 2014, 109: 125

[25]Cheng W J, Chen D J, Wang C J. High-temperature corrosion of Cr-Mo steel in molten $LiNO_3$-$NaNO_3$-KNO_3 eutectic salt for thermal energy storage[J]. Sol.Energy Mater. Sol.Cells, 2015, 132: 563

[26] Dorcheh A S, Durham R N, Galetz M C. Corrosion behavior of stainless and low-chromium steels and IN625 in molten nitrate salts at 600°C[J]. Sol. Energy Mater. Sol. Cells., 2016, 144: 109

[27]Bauer T, Pfleger N, Breidenbach N,et al. Material aspects of solar salt for sensible heat storage[J]. Appl. Energy, 2013, 111: 1114

[28]Bradshaw RW, Miles Clift W. Effect of chloride content of molten nitrate salt on corrosion of A516 carbon steel[R]. Albuquerque:Sandia National laboratories, Sandia report, SAND 2010-7594, 2010

[29] Kruizenga A, Gill D. Corrosion of iron stainless steels in molten nitrate salt[J]. Energy Procedia, 2014, 49:878

[30] Kruizenga A, Gill D, LaFord M, et al. Corrosion of high temperature alloys in solar salt at 400, 500, and 680°C[R]. Albuquerque: Sandia National laboratories, Sandia report, SAND 2013-8256, 2013

[31]Wei X L, Wang Y, Peng Q, et al. NOx emissions and NO_2^- formation in thermal energy storage process of binary molten nitrate salts[J]. Energy,2014, 74: 215

[32]Coyle R T, Thomas T M, Lai G Y. Exploratory corrosion tests on alloys in molten salts at 900°C[J]. J. Mater. Energy Syst., 1986, 7(4): 345

[33]Spiegel M, Biedenkopf P, Grabke H J. Corrosion of iron base alloys and high alloy steels in the Li_2CO_3-K_2CO_3 eutectic mixture[J].Corros.Sci.,1997,39(7): 1193

[34]Biedenkopf P, Spiegel M, Grabke H J. High temperature corrosion of lowand high alloy steels under molten carbonate fuel cell conditions[J]. Mater.Corros.,1997, 48: 477

[35] Bai B Y, Luo X H, Fan C G. Corrosion of austenitic stainless steel in molten carbonate salt[J]. J. Chin Soc. Corros. Prot., 2002, 22(5): 278

(白宝云, 罗兴宏, 范存淦. 奥氏体不锈钢在熔融碳酸盐中的腐蚀[J].中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(5): 278)

[36]Lim T H, Hwang E R, Ha H.Y, et al. Effects of temperature and partial pressure of CO_2/O_2 on corrosion behaviour of stainless-steel in molten Li/Na carbonate salt[J]. J. Power Sources, 2000, 89: 1

[37]Frangini S, Loreti S. The role of temperature on the corrosion and passivation of type 310S stainless steel in eutectic (Li +K) carbonate melt[J]. J. Power Sources, 2006, 160: 800

[38]Frangini S. Corrosion behavior of AISI 316L stainless steel and ODS FeAlaluminide in eutectic Li_2CO_3–K_2CO_3molten carbonates under flowing CO_2–O_2gas mixtures[J]. Oxid.Met., 2000, 53(1/2): 139

[39]Frangini S, Loreti S. The role of alkaline-earth additives on the molten carbonate corrosion of 316L stainless steel[J]. Corros.Sci., 2007, 49: 3969

[40] Wang Z H, Zhu M, Wang M J, et al. The corrosion behavior of Inconel 625 in molten carbonate salt[J]. Rare metal materials and engineering, 2016, 45(3): 677

(王志华, 朱明, 王明静等. Inconel 625合金在熔融碳酸盐中的腐蚀行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(3): 677)

[41]AmbrosekJ W. Molten chloride salts for heat transfer in nuclear systems[D]. Madison: University of Wisconsin-Madison,2011

[42]Zhang J S. Electrochemistry of actinides and fission products in molten salts-Data review[J]. J.Nucl.Mater.,2014,447: 271

[43]Ravi Shankar A, KamachiMudaliU. Corrosion of type 316L stainless steel in molten LiCl-KClsalt[J]. Mater.Corros.,2008, 59(11): 878

[44]Taube M, Ligou J. Molten plutonium chloride fast breeder reactor cooled by molten uranium chloride[J]. Ann. Nucl. Sci. Eng., 1974, 1: 277

[45]Smith J, Simmons W E. An assessment of A 2500 MWe molten chloride salt fast reactor[R].Winfrith: United Kingdom Atomic Energy Authority, AEEW-R956, 1974

[46] Williams DF. Assessment of candidate molten salt coolants for the NGNP/NHI heat-transfer loop[R]. Oak Ridge: Oak Ridge National Lab, ORNL-TM-2006/69, 2006

[47] Flengas S N, Ingraham T R. Electromotive force series of metals in fused salts and activitiesof metal chlorides in 1:1 molar KCl-NaClsolutions[J]. J. Electrochem. Soc., 1959, 106(8): 714

[48] Sohal M S, Ebner M A, Sabharwall P, et al. Engineering database of liquid salt thermophysical and thermochemical properties[R]. Idaho Falls: Idaho National Laboratory, INL/EXT-10-18297, 2010

[49]Jackson J, LaChance M H. Resistance of cast Fe-Ni-Cr alloys to corrosion in molten neutral heat treating salts[J]. Trans. ASM, 1954, 46: 157

[50] Olson L. Materials corrosion in molten LiF-NaF-KF eutectic salt[D]. Madison: University of Wisconsin-Madison,2009

[51]Vignarooban K, Pugazhendhi P, Tucker C, et al. Corrosion resistance of Hastelloys in molten metal-chloride heat-transfer fluids for concentrating solar power applications[J]. Sol. Energy, 2014, 103: 62

[52]Oryshich I V, Kostyrko O S. Influence of molybdenum, tungsten, and cobalt on the corrosion of high-temperature strength nickel alloys in molten salts[J]. Met. Sci. Heat Treat, 1985, 27(9/10): 740

[53]Ozeryanaya I N. Corrosion of metals by molten salts in heat-treatment processes[J]. Met.Sci. Heat Treat.,1985, 27(3/4): 184

[54]Vignarooban K, Xu X H, Wang K, et al. Vapor pressure and corrosivity of ternary metal-chloride molten-salt based heat transfer fluids for use in concentrating solar power systems[J]. Appl. Energy, 2015, 159: 206

[55]Williams DF, TothL M, Clarno K T. Assessment of Candidate Molten Salt Coolants for the Advanced High-Temperature Reactor (AHTR)[R]. Oak Ridge: Oak Ridge National Lab, ORNL-TM-2006/12, 2006

[56]Xu Y X, Zeng C L. Corrosion of materials for molten salt reactor[J]. J. Chin Soc. Corros. Prot., 2014, 34(3): 211

(徐雅欣, 曾潮流. 熔盐电堆的材料腐蚀[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(3):211)

[57]Yurkinskii V P, Firsova E G, Baturova L P. Corrosion resistance of the welded joints of a number of structure alloys in a NaOHmelt[J]. Russ. Metall., 2015, 2015(2): 91

[58]Kacprzak A, Kobylecki R, Wlodarczyk R, et al. Efficiency of non-optimized direct carbon fuel cell with molten alkaline electrolyte fueled by carbonized biomas[J]. J. Power Sources, 2016, 321: 233

[59] Smith G P. Corrosion of materials in fused hydroxides[R]. Oak Ridge: Oak ridge national laboratory, ORNL-2048, 1956

[60]Yurkinskii V P, Firsova E G, Baturova L P. Specific features of the corrosion behavior of tantalum, titanium, and a number of nonmetallic materials in a NaOH melt[J]. Russ. J. Appl. Chem., 2011, 84(5): 811